

# リーゼガング型沈殿パターンに関する モデリングおよびシミュレーション

上山大信<sup>\*</sup>, 三村昌泰<sup>†</sup>

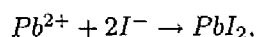
## 1 はじめに

リーゼガング型沈殿現象と総称される現象は、100年以上にわたって興味を持ち続けられ、未だ活発に研究されている。我々は、数年にわたって現象のモデリングとシミュレーションという立場から、現象の本質解明に向けた研究を行ってきた [1]。その結果、現象の本質的な部分を抜き出す事に成功し、フェーズフィールド型モデル方程式で現象を記述可能であるという示唆を得た。ここでは、そのモデルの紹介と、モデル方程式の性質から得られる問題提起を行いたい。

## 2 リーゼガング型沈殿現象

リーゼガング型沈殿現象と呼ばれる現象は、沈殿系と呼ばれる化学反応系によって沈殿が生成される化学反応の一種であるが、ゼラチンを用いた特殊な実験状況において、沈殿が最終状態としてバンドパターンに代表されるような特徴的な分布を示す特徴がある。バンドパターンは、化学物質が連続的にゼラチン中を拡散する事実と対照的に、間欠的に生じる事、さらにそのバンドの位置や生成時間、バンドの幅に数理的な特徴が見られる事から多くの興味を集めた。ここでは詳細は省くがリーゼガング型沈殿現象に関しては文献 [2] に詳しいのでそちらを参照していただきたい。

ここに、リーゼガングバンド形成を示す反応の一例を示す。濃度の低い硝酸鉛 ( $Pb(NO_3)_2$ ) を溶かしたゼラチン溶液を試験管の下半分に入れて固める。その上から十分濃度の高いヨウ化カリウム ( $KI$ ) を入れる。すると接触面で、



という反応が起こると同時に  $I^-$  イオンの拡散により、ゼラチン内に  $PbI_2$  の沈殿が生じ、図 1 ような縞模様が観測される。

## 3 モデル方程式

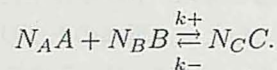
リーゼガング沈殿を示す化学反応系の一例は上記のとおりであるが、ここではより一般的な状況を考え、現象論的に導出されたフェーズフィールドモデルを考える。まず、二種類の化学物質  $A, B$  の反応によって新たな化学物質  $C$  が生成される以下の反応を考える。  $A, B, C$  はそれぞれ上記の例では  $KI, Pb(NO_3)_2, PbI_2$  に対応する。

<sup>\*</sup> 広島大学大学院理学研究科数理分子生命理学専攻 (daishin@math.sci.hiroshima-u.ac.jp)

<sup>†</sup> 明治大学数理科学研究所 (mimura@math.meiji.ac.jp)



図 1: リーゼガングバンド. 図左側が試験管上部であり, 試験管上部より反応がすすみ, バンドパターンが得られる. 文献 [3] より転載.



このとき, 特に  $N_A = N_B = N_C = 1$  とし,  $k_+ = k, k_- = 0$  であるとして, 次のフェーズフィールドモデルを提案する (導出に関する詳細は省略).

$$\begin{cases} a_t = D_a \Delta a - kab, \\ b_t = D_b \Delta b - kab, \\ c_t = D_c \Delta c + kab - qd_t, \\ d_t = \epsilon \Delta d + \frac{1}{\epsilon} f(c, d) + \eta. \end{cases} \quad (1)$$

ここに,  $a, b, c$  はそれぞれ化学物質  $A, B, C$  の濃度を表し,  $k, q$  は正定数である. また,  $\beta, \gamma, \bar{c}$  を正定数とし,  $f(c, d) = d(1-d)(d-s(c)), s(c) = \frac{\beta}{2}(1 + \tanh(\gamma(\bar{c} - c)))$  である. 本来化学物質  $C$  とその沈殿は物質的には同じものであるが, ここでは別物と考え, 化学物質  $C$  はコロイド成長を経て沈殿に変換すると考える. ここに  $d$  は正規化された沈殿濃度を表現する.  $\eta$  はランダムな沈殿の核生成を表現する乱数である.  $\eta$  は本来ならば  $c$  によるはずであるが, ここでは簡単のため,  $c$  にはよらないとした. また,  $s(c)$  の出自は飽和濃度が化学物質  $C$  の濃度に依存する Gibbs-Thomson 効果である.

まず空間次元問題を考える事とし, 初期条件, 境界条件は実験状況を踏まえ, 以下のようにする. 2種の反応物を接触させた瞬間を時刻  $t = 0$ , 接触面を  $x = 0$  として拡散の進む方向に  $x$  軸をとり, ある正定数  $T > 0$  に対して領域  $\{(t, x); 0 \leq t \leq T, 0 \leq x \leq L\}$  を考える. 接触した瞬間, ゲル内は化学物質  $B$  のみ存在しているので, 初期条件は,

$$a(0, x) = c(0, x) = d(0, x) = 0, b(0, x) = B_0 > 0, \quad (2)$$

とする. 境界条件は,  $x = 0$  における  $A$  の初期濃度が十分高いことからディリクレ境界条件を,  $B, C$  に対してはノイマン境界条件を課す. また,  $x = L$  ではすべてノイマン境界条件とする.

$$\begin{aligned} a(t, 0) = A_0 > 0, b_x(t, 0) = c_x(t, 0) = d_x(t, 0) = 0, 0 < t < T, \\ a_x(t, L) = b_x(t, L) = c_x(t, L) = d_x(t, L) = 0, 0 < t < T. \end{aligned} \quad (3)$$

空間次元問題に関しては, 数値シミュレーションによりバンドパターンが再現され, 特徴的な法則である「位置則」, 「時間則」および「幅則」についても再現されることを報告するに留める.

#### 4 モデル方程式の特徴および縮約モデル方程式

モデル方程式 (1) の特徴は, 以下のようにまとめる事ができる.

1. 方程式を第1,2式の化学物質  $A, B$  の反応拡散および第3,4式によるコロイド結晶成長のフェーズフィールドモデルによる記述と大きく二つに分ける事ができる.
2. 第1,2式中に変数  $c, d$  が存在しない. すなわち,  $A, B$  による化学反応は, 第3,4式より影響を受けない.
3. 第3,4式において, コロイド成長の材料となる物質  $C$  の供給は, 第3式中の  $kab$  によって行われる.  $kab$  の時間空間的な広がり第1,2式により決定される.

特徴1,2からわかる事は, 化学物質  $A, B$  の反応拡散は化学物質  $C$  のコロイド成長とは独立しており, その役割は化学物質  $C$  の生成すなわちコロイド成長の元となる物質の供給である. この供給を示す項が, 第3式の  $kab$  の項である. 特徴3として示したように, コロイド成長の原材料は第1,2により供給される. そういう意味で, コロイド成長は第1,2式に強く依存しており, 第1,2式をマスター方程式系と呼ぶこととし, 第3,4式はマスター方程式系に対してスレーブ方程式系と呼ぶことにする.

ところで, 第3式の  $kab$  の項を取り除き, 第3,4式を眺めると, これは過冷却凝固における結晶成長を記述するフェーズフィールドモデルそのものとなっている. 過冷却凝固問題では,  $c$  は負の温度であり,  $d$  は固体-液体を表す秩序変数である.

さて, 上記のような見地に立ち, 今一度モデル方程式 (1) を眺めた場合, 第3式の  $kab$  の時間空間プロファイルに興味を持たれる. なぜなら化学物質  $C$  のコロイド成長に関して, 項  $kab$  の役割は原材料の供給であり, それ無しにはコロイド成長は得られないからである. すなわちスレーブ方程式系がつくりだすパターンを考える上で, マスター方程式系の解に関して知る事は重要である. 次の2点を仮定する.

1.  $B$  の拡散は, 反応や  $A$  が侵入してくる速度にほとんど影響しない. これは,  $A_0$  が  $B_0$  に比べて十分大きい事による.
2. 反応速度  $k$  は  $A, B, C$  それぞれの拡散速度に比べて十分速い.

このとき, 以下のような結果が得られている.

$$\begin{cases} a_t = D_a \Delta a - kab, \\ b_t = -kab, \end{cases} \quad (4)$$

に対して,  $k \rightarrow \infty$  のとき, 解  $a, b$  はそれぞれ一相ステファン問題の解, 階段関数に収束する [4]. これより得られる重要な帰結は, 第3式中の  $kab$  が  $k \rightarrow \infty$  の極限において以下のような関数に収束するという事実である [5].

$$kab \rightarrow \begin{cases} B_0 S'(t) \delta(x - S(t)) & , x = S(t) \\ 0 & , \text{otherwise} \end{cases} \quad \text{as } k \rightarrow \infty. \quad (5)$$

ここに  $\alpha$  を正定数として  $S(t) = \alpha\sqrt{t}$  である. すなわち, 時刻  $t$  における  $kab$  のプロファイルは, 位置  $S(t)$  に局在した  $\delta$  関数の形状をしており, 化学物質  $C$  の供給はその移動する点より行われる. この結果より, ある種の極限において, 以下のような縮約モデル方程式 (6) を得る.

$$\begin{cases} c_t = D_c \Delta c + B_0 S'(t) \delta(x - S(t)) - qc_t, \\ d_t = \epsilon \Delta d + \frac{1}{\epsilon} f(c, d) + \eta. \end{cases} \quad (6)$$

また,  $k$  が有限であるが十分大きい場合には,  $kab$  の形状はパルス状の局在構造をとる事が数値計算より分かっている.



## 5 問題提起

モデル方程式 (1) に対していくつかの仮定を与えることにより得られた前節の結果と、過冷却凝固問題との比較から、仮に化学物質  $C$  が (局所的に) 供給される供給率が十分大きく、しかもその供給地点が十分速い速度で領域全体を移動するとき (方程式系 (6) において  $B_0$  が十分に大きくかつ  $S'(t)$  が十分大きい場合), パターン形成は過冷却凝固問題とほぼ同じものとなると予想される. なぜならば, 初期状態として  $c(0, x) = 0$  であったとしても, 素早く移動する局在領域が  $C$  を十分な速度で供給する為, ただちに領域全体に十分な量の  $C$  が (ほぼ) 一様に与えられると期待されるからである. すなわち, 過冷却凝固問題と同様の設定となり, 空間二次元領域においては枝状パターンを含む複雑なパターン形成が見られるであろう. 実際, 方程式系 (1) の第 3 式より  $kab$  の項を取り除き, 初期条件として, 化学物質  $c$  が領域全体に広がった状況を与え ( $kab$  の項を取り除いた為, もはや第 1, 2 式とはカップルしていない),  $\eta = 0$  とした上で初期条件として領域の一部に非対称な微少摂動を含む少量の  $d > 0$  を結晶の種として与えると, 数値計算によって図 2 のような複雑な枝状パターンが得られる. 過冷却凝固問題において, このような複雑なパターンが得られる原因は,

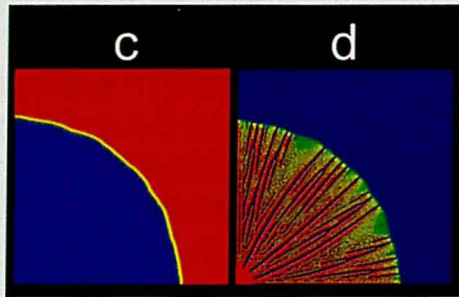


図 2: 過冷却凝固問題に現れる枝状パターン. ある時刻における  $c, d$  の空間分布のグレースケール表示. (左図):  $c$  の空間分布. 左下より結晶成長がはじまり, 結晶成長に伴って  $c$  が消費される (過冷却凝固について言えば, 潜熱による温度上昇). (右図):  $d$  の空間分布. 複雑な枝状パターンが見られる.

潜熱による側方抑制効果による Turing 不安定化にある事はよく知られている. このような考察から, 第 1, 2 式が第 3 式の  $kab$  項を通じて, パターン形成の原材料を与えるのであるが, その供給率および移動速度はパターン形成に大きな影響を与える事が予想される (リーゼガング系であれば, 式 (5) 中の  $B_0$  および  $S'(t)$  がそれぞれ対応する). それらの関係を詳しく見るため, ここでは少々リーゼガング系から離れ, 次のような仮想的な問題を考える. すなわち, 第 3 式中の  $kab$  項を人工的に与え, 供給速度および移動速度をコントロールする事によって生成されるパターンがどのように変化するかを見ることにする. なお, リーゼガング系においては, 供給部分の移動速度は時間とともに減少するが (i.e.  $S(t) = \alpha\sqrt{t}$  より, 速度は  $S'(t) = \frac{\alpha}{2\sqrt{t}}$  であることが分かる), ここでは移動速度および供給領域のプロファイルを人工的に与えることとし, 考える方程式系は以下となる.

$$\begin{cases} c_t = D_c \Delta c + I(t, x) - qd_t, \\ d_t = \epsilon \Delta d + \frac{1}{\epsilon} f(c, d) + \eta. \end{cases} \quad (7)$$

ここに,  $I(x, t) = B_0 S'(t) P(x, t)$  であって,  $B_0$  は化学物質  $C$  の供給率を表し,  $S'(t)$  は供給部分の移動速度を表す. 境界条件は両端ノイマン境界条件とする.  $P(t, x)$  によって, 供給部分のプ

ロファイル等を具体的に与えるのであるが、ここではパルス状の形状をイメージし、 $P(x, t) = \frac{n}{\pi} \exp(-n(x - S(t))^2)$ ,  $n > 0$  とする。このとき、 $\int_{-\infty}^{\infty} P(t, x) dx = 1$ ,  $\lim_{n \rightarrow \infty} P(t, x) = \delta(x - S(t))$  を注意する。 $P(x, t)$  のプロファイルを図3に示す。またここでは現象の本質を理解する為のファーストステップとして、 $S'(t) \equiv v$  すなわち、速度は時間によらず一定の場合を考えるが、 $S(t) = \alpha\sqrt{t}$  とすれば、リーゼガング系を模倣したものとなる ( $k$  が有限である場合にはパルス状の形状の時間変化も考慮する必要がある)。

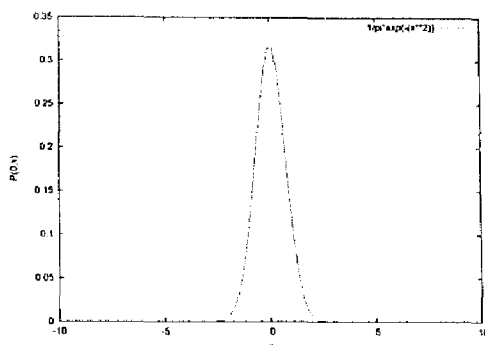


図 3: 関数  $P(0, x)$  の空間プロファイル。ただし、 $n = 1$  とした。

$D_c$  および  $c$  を適当な定数にとり、初期条件として  $c(0, x) = 0, d(0, x) = 0$  を与え、上記空間一次元問題を  $y$  方向に拡張した矩形領域における空間二次元問題を考える。なお、 $y$  方向には周期境界条件を課す。このとき、 $P(x, t)$  も単純に  $y$  方向に拡張する。実際、方程式系 (1) の  $a, b$  反応の解は一相ステファン問題の解に収束する事から、上記のように空間一次元問題を空間二次元問題に拡張した矩形領域であれば、その供給領域は直線状となると予想される。なお、 $S(0) = 0$ 、すなわち供給領域は左端より右方向に移動し、 $S(t)$  が右端を超えたところでシミュレーションを終える事とする。

さて、上記問題設定において、複雑な空間パターンは得られるであろうか。先の、過冷却凝固問題との対比から状況によってはイエスであると言える。また、供給率が極端に大きい場合には移動速度によらず連続沈殿が得られ、供給率が極端に小さい場合には沈殿が得られないであろうことは容易に想像される。問題はその中間状態において供給率と移動速度の組み合わせによってどのようなパターンが得られるかである。

## 6 結果

上記問題設定に従い、方程式系 (7) を空間二次元矩形領域 (領域サイズ  $100 \times 50$ ) において  $D_c = 1, \epsilon = 0.1, k = 10, q = 5, \beta = 1, \gamma = 4, \bar{c} = 0.2$  とし、 $\eta \in [0, 0.001]$  の一様乱数として、パラメータ  $B_0$  および  $v$  を様々にとって計算機シミュレーションを行った。結果を図4に示す。相図中には無いが、 $B_0$  が十分大きい場合には  $v$  に寄らず連続沈殿が得られ、 $B_0$  が十分小さい場合には沈殿は見られない。 $B_0$  が中間的な値において興味深い結果が得られた。速度が小さい場合にはバンド状のパターンが得られ、速度が大きい場合には複雑なパターンが得られる。 $B_0$  が一定の場合、速度に寄らず最終的に領域に供給される化学物質  $c$  の総量は領域が十分大きければ (ほぼ) 一定であることに注意すると、これらパターンの違いは、供給領域の移動速度の違いにより生じている事が分かる。



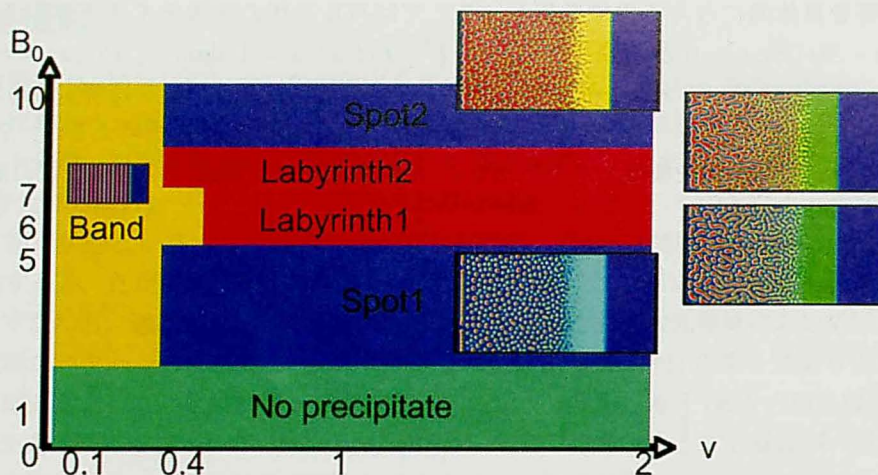


図 4: パラメータ空間  $B_0-v$  における相図. 各相に対応する代表的なパターンを同時に示した. なお, Spot1,2 の違いは, スポット状のパターンを形成する部分が結晶状態である場合とその逆の場合を区別したものである (Labyrinth1,2 に関しても同様).

## 7 考察

前節の結果より得られる重要な認識は, パターン形成の元となる原材料の総量が同じであったとしても, その供給の仕方によって結果として得られるパターンに大きな差異が生じるということである. 我々の問題において, 供給部位の移動速度が十分大きい場合には, パターン形成は系が本来持っているパターン形成メカニズムによって行われる. すなわち, 過冷却凝固問題におけるパターン形成機構によって複雑なパターンが生成される. しかしながら, 速度が小さい場合には, 移動速度が制限されている事が系に大きな影響を与え, バンド構造を作らされる事となる. 供給領域の移動を外力だと思えば, 速度が大きい場合には外力の影響は比較的少なく, 過冷却凝固問題にみられるような Turing 不安定性を元とする複雑なパターン形成がみられ, 速度が小さい場合には外力の影響が強く働くことによって, Turing 不安定性を元としたパターン形成のメカニズムはあられる事なく, 系が持っている閾値現象が強くあられることによって間欠的なバンド構造が得られる.

また, この問題を非平衡系におけるパターン形成問題として見つめなおすと, 系が実質的に非平衡状態にあるのは化学物質  $C$  が供給されている局在化した領域のみで, 最終的に得られた複雑なパターンはゆっくりとしたコースニングプロセスを除いてほぼ平衡状態にあることが分かる. すなわち, パターン形成は系全体で行われるのではなく, 移動する局在領域によってパターンが作られ, それによって作られたパターンが定着することによって全体として統制のとれた魅力的なパターンが作られるという特徴を持つ. これらの特徴は, 今後このようなタイプのパターン形成問題に対して何らかの数理的なアプローチを取る場合に注目すべき性質であると考えられる.

ところで, 最後にリーゼガング型沈殿系に話を戻し, 九州大学・寅丸等の実験に観察されている複雑なパターン [6] を説明しうるかどうかを図 4 から考察したい. 実験において得られている特徴的なパターンの一つに, 初期において枝状パターンが得られ, その後バンド構造が得られるというものがある. これは, リーゼガング系の化学物質  $A, B$  反応面の移動速度が時間とともに減少する事実を思い出すと, 相図上の速度が大きい相から速度が小さい相に時間とともに移動する事を意味

しており、反応初期は移動速度が大きいため系が本来持っているパターン形成機構によって枝状パターン(相図上のラビリンスパターンがそれに対応すると考えている)が現れ、徐々に速度が小さくなることでバンド構造が得られるのではないかと考えている。

## 参考文献

- [1] 応用数学合同研究集会報告集(2002年 濱岡・大西・三村, 2004年 宮後・大西・三村)
- [2] S. Kai, "Pattern Formation in Precipitation", FORMATION DYNAMICS AND STATISTICS OF PATTERNS(Vol 2), World Scientific, 54, (1993), 206-265.
- [3] 『教師と学生のための化学実験』, 日本化学会編, 東京化学同人, (1987)
- [4] D. Hilhorst, R. van der Hout, and L.A. Peletier, "The fast reaction limit for a reaction-diffusion system", J.Math.Anal.Appl., 199 (1996), 349 - 373.
- [5] D. Hilhorst, unpublished (2002).
- [6] A. Toramaru, T. Harada, and T. Okamura, "Experimental pattern transitions in a Liesegang system", Physica D, 183(2003), 133-140.
- [7] I.Das, S.Chand and A.Pushkarna, "Chemical Instability and Periodic Precipitation of  $CuCr_4$  in Continuous-Flow Reactors : Crystal Growth in Gel and PVA Polymer Films", J.Phys.Chem, 93, (1989), 7435-7440.
- [8] S. Kai, S. C. Muller and J. Ross, "Curiosities in Periodic Precipitation Patterns", Science. 216, (1982), 635-637.
- [9] 伊勢村壽三, 「リーゼガング現象」, 昭和13年東京帝國大学理学部理学博士論文
- [10] S. Prager, "Interaction of Rotational and Translational Diffusion", J. Chem. Phys. 25, (1956), 279 - 283.
- [11] J. B. Keller and S. I. Rubinow, "Recurrent precipitation and Liesegang rings", J.Chem.Phys. 74,(1981), 5000-5007.
- [12] R. Fricke, "Untersuchungen an einem Liesegang'schen "rhythmischen" Fallungssystem", Z. Phys. Chem. 124, (1926), 359 - 393.
- [13] Wo.Ostwald, "Zur Theorie der Liesegang'schen Ringe", Kolloid-Z. 36, (1925), 380 - 390.
- [14] S. C. Bradford, "XVII. Adsorptive Stratification in Gels", Biochem J. 10, (1916), 169 - 175.
- [15] M. H. Fischer and G. D. McLaughlin, "Bermerkungen zur Theorie der Liesegang'schen Ringe : Theory of Liesegang's rings ", Kolloid-Z. 30, (1922), 13-16.
- [16] S.Kai, S. C. Muller and J.Ross, "Measurements of temporal and spatial sequences of events in periodic precipitation processes", J.Chem.Phys. 76, (1982), 1392-1406.
- [17] N. R. Dhar and A. C. Chartterji, "Theorien der Liesegangbildung", Kolloid-Z. 37, (1925), 2 - 9.